

SÉRIE A, n° 258
N° D'ORDRE : 282

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Aurelio COCCO-ATZENI

1^{re} THÈSE. — Sur une nouvelle méthode d'amination des composés organiques.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 6 avril 1933, devant la Commission d'examen

Président : M. E. BLAISE

Examineurs : { M. GUICHARD
 { Mme RAMART-LUCAS

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1933

SÉRIE A, n° 258
N° D'ORDRE : 282

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Aurelio COCCO-ATZENI

1^{re} THÈSE. — Sur une nouvelle méthode d'amination des composés organiques.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 6 avril 1933, devant la Commission d'examen

Président : M. E. BLAISE

Examineurs : { M. GUICHARD
 { Mme RAMART-LUCAS

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1933

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires {
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
EMILE PICARD.
RÉMY PERRIER.
LÉON BRILLOUIN.
A. DEREIMS.

	E. GOURSAT.....	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	
	P. JANET.....	Electrotechnique générale.	
	F. WALLERANT.....	Minéralogie.	
	P. PAINLEVÉ.....	Mécanique analytique et mécanique céleste.	
	M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	
	Emile BOREL.....	Calcul des probabilités et Physique mathém.	
	H. ABRAHAM.....	Physique.	
	M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.	
	E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.	
	Gabriel BERTRAND..	Chimie biologique.	
	Jean PERMIN.....	Chimie physique	
	L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.	
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.	
	G. URBAIN.....	Chimie générale.	
	L. MARCHIS.....	Aviation.	
	E. VESSIOT.....	Théorie des fonctions et théorie des transformat.	
	A. COTTON.....	Physique générale.	
	J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.	
	Charles FABRY.....	Physique.	
	R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.	
	P. PORTIER.....	Physiologie comparée.	
	Charles PÉREZ.....	Zoologie.	
<i>Professeurs ...</i>	E. BLAISE.....	Chimie organique.	
	P.-A. DANGEARD.....	Botanique.	
	Léon BERTRAND.....	Géologie structurale et géologie appliquée.	
	E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.	
	G. JULIA.....	Calcul différentiel et calcul intégral.	
	Paul MONTEL.....	Mécanique rationnelle.	
	V. AUGER.....	Chimie appliquée.	
	P. WINTREBERT.....	Anatomie et histologie comparées.	
	O. DUBOSCQ.....	Biologie maritime.	
	Eugène BLOCH.....	Physique théorique et physique céleste.	
	N.....	Etude des combustibles.	
	L. LUTAUD.....	Géographie physique et géologie dynamique.	
	Henri VILLAT.....	Mécanique des fluides et applications.	
	Ch. JACOB.....	Géologie.	
	P. PASCAL.....	Chimie minérale.	
	E. ESCLANGON.....	Astronomie.	
	H. BÉVARD.....	Mécanique expérimentale des fluides.	
	C. MAUGUIN.....	Minéralogie.	
	L. BLARINGHEM.....	Botanique.	
	A. GUILLIERMOND.....	Botanique (P. C. N.).	
	A. DENJOY.....	Mathématiques générales.	
	A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).	
	H. BÉGHIN.....	Mécanique physique et expérimentale.	
	De BROGLIE.....	Théories physiques.	
E. PÉCHARD.....	Chimie (Ens ^t P. C. N.).	FOCH.....	Méc. expér. des fluides
A. GUILLET.....	Physique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. N.).
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	VILLEY.....	Mécan. physique et expérimentale.
A. MICHEL-LÉVY.....	Pétrographie.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
H. MOUTON.....	Chimie physique.	FREUNDLER.....	Chimie (P. C. N.).
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	PRENANT.....	Zoologie.
M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.	P. JOB.....	Chimie générale.
ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
A. DEBIERNE.....	Radioactivité.	BOHN.....	Zoologie (P. C. N.).
E. DARMOIS.....	Physique.	COMBES.....	Sciences nat. (P. C. N.).
G. BRUHAT.....	Physique.	GARNIER.....	Mécanique rationnelle.
E. PICARD.....	Zoologie (Evol. des êtres organisés).	PÈRES.....	Mécanique des fluides.
L. JOLEAUD.....	Paléontologie.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
M. FRÉCHET.....	Calcul des Probabil. et Physiques mathémat.	TOUSSAINT.....	Techn. Aéronautique.
M ^{me} RAMART-LUCAS.	Chimie organique.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. N.).

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire... D. TOMBECK.



A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR E.-E. BLAISE

*Hommage dévoué et profondément
reconnaissant.*





Digitized by the Internet Archive
in 2026

Sur une nouvelle méthode d'amination des composés organiques

INTRODUCTION

Il n'existe qu'un petit nombre de méthodes générales permettant de préparer uniquement des amines primaires par alcoylation d'un composé possédant un groupement NH.

La méthode de Delépine (1) permet d'obtenir des amines primaires de poids moléculaires assez élevé ; elle consiste à condenser l'hexaméthylène-tétramine avec un iodure d'alcoyle. L'iodalcoylate formé est hydrolysé par chauffage avec un mélange d'acide chlorhydrique concentré et d'alcool à 95°, en diéthylformal, chlorhydrate d'ammoniaque et iodhydrate de l'amine primaire correspondant à l'iodure d'alcoyle utilisé. Ce dédoublement est parfois difficile à réaliser : il est alors nécessaire de reprendre plusieurs fois le traitement chlorhydrique de l'iodalcoylate d'hexaméthylène-tétramine.

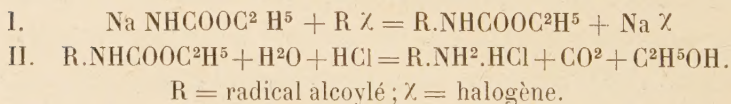
La méthode de Gabriel (2) consiste à chauffer la phthalimide potassée avec un composé contenant un atome d'halogène actif. Il se forme une phthalimide

1. Delépine, *Bull. Soc. Chim.*, [3] 13, 355 et 17, 291.

2. Gabriel, *Berichte* 21, 2688 (1888) ; 22, 426 (1889), etc.

substituée à l'azote qui est ensuite dédoublée par l'acide chlorhydrique ou sulfurique, en acide phtalique et composé aminé. La méthode de Gabriel s'est montrée extrêmement féconde. Elle s'applique à la préparation d'un très grand nombre de composés aminés, à fonction simple ou complexe. Elle présente, cependant, l'inconvénient de nécessiter, dans la plupart des cas, un chauffage en tube scellé, soit pour la réaction avec la phtalimide potassée, soit, le plus souvent, pour l'hydratation acide de la phtalimide substituée.

Nous avons pensé que, s'il était possible d'alcoyler à l'azote, dans des conditions avantageuses, l'uréthane éthylique, on disposerait d'une méthode pratique pour préparer des amines primaires. Les alcoyluréthanes, en effet, sont aisément hydrolysables en milieu acide ou alcalin, et conduisent à des amines primaires, d'après la suite des réactions :



On sait que l'uréthane éthylique possède, dans le groupe NH, un atome d'hydrogène acide, et donne aisément un dérivé sodé. Il était à penser que l'uréthane sodée serait susceptible de réagir avec un composé renfermant un atome d'halogène actif, en donnant naissance à une alcoyluréthane avec élimination d'halogénure de sodium.

Cependant Krafft (1) qui, le premier, essaya d'alcoy-

1. Krafft. Berichte 23, 2785 (1890)

ler l'uréthane sodée avec l'iodure de méthyle par chauffage en tube scellé à 110°, en milieu étheré, n'obtint la méthyluréthane qu'avec un rendement de 30 %. Un autre essai avec le chloracétate d'éthyle le conduisit à un résultat négatif. Ces recherches n'avaient pas été reprises jusqu'ici.

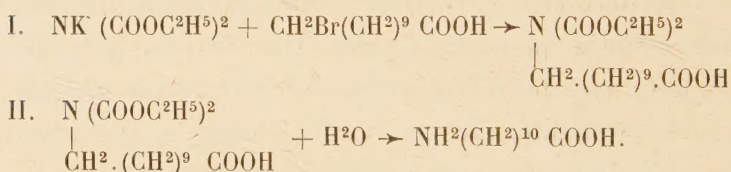
Les essais d'alcoylation de l'uréthane étylique, que nous avons d'abord effectués, ne nous ont pas donné de résultats satisfaisants. En revanche, nous avons trouvé que l'acétyl-uréthane $\text{CH}_3\text{CONH} - \text{COOC}^2\text{H}^5$ et l'iminodicarbonate d'éthyle $\text{NH}(\text{COOC}^2\text{H}^5)_2$, sous forme de dérivés métalliques, se laissent alcoyler dans de bonnes conditions. Ces corps, dérivés de l'uréthane éthylique, possèdent un caractère acide plus marqué que ce dernier corps et fournissent, en milieu anhydre, des dérivés potassés stables. Ces dérivés potassés chauffés avec les halogénures d'alcoyles, dans un solvant convenable, nous ont permis d'obtenir, après une hydrolyse bromhydrique effectuée sous pression ordinaire, la butylamine et la benzylamine avec un rendement de 80 %.

Il était très intéressant de rechercher si cette méthode d'amination pouvait s'appliquer aux corps à fonction complexe. En condensant le dérivé potassé de l'iminodicarbonate d'éthyle, par exemple, avec un éther d'acide bromé, une bromhydrine ou un carbure dihalogéné, on devait obtenir, après hydrolyse, un amino-acide, un amino-alcool ou une diamine. C'est ce que nous avons vérifié en nous adressant à la série undécylénique.

A partir de l'acide undécylénique nous avons préparé l'acide 11-bromo-undécylique, le 10-bromo undécanol-1 et le 1-10 dibromo-undécane. Ces corps ont été chauffés avec le dérivé potassé de l'imino-dicarbonate d'éthyle, et nous ont fourni respectivement l'acide 11-amino undécylique, le 10-amino undécanol-1 et le 1-10 diamino-undécane.

Nous n'avons pu réaliser la réaction qui devait conduire au 11-amino undécanol-1, car il ne nous a pas été possible d'obtenir le 11-bromo undécanol-1.

Les schémas suivants expliquent la suite des réactions dans le cas de la condensation du dérivé potassé de l'imino-dicarbonat d'éthyle avec le 11-bromo undécylate d'éthyle :



L'exposé de notre travail comprend trois parties.

Dans la première partie nous décrivons la préparation des matières premières que nous avons utilisées : l'iminodicarbonate d'éthyle et l'acétyluréthane, ainsi que leurs dérivés potassés.

La seconde partie se rapporte à l'action du chlorure de benzyle et de l'iodure de butyle sur les dérivés métalliques de l'iminodicarbonate d'éthyle et de l'acétyluréthane; ces réactions conduisent à la préparation d'amines primaires: la benzylamine et la butylamine.

Enfin dans la troisième partie nous décrivons tout

d'abord la bromhydratation de l'acide et de l'alcool undécylénique et la préparation du 1-10 dibromoundécane ; nous exposons ensuite l'action du dérivé potassé de l'iminodicarbonate d'éthyle sur ces composés halogénés à fonction complexe.

Ces recherches ont été inspirées par M. le Professeur E. Blaise et exécutées dans le laboratoire de Chimie Organique de la Sorbonne.

Nous sommes heureux de lui témoigner ici notre profonde et respectueuse gratitude pour les conseils éclairés et l'appui bienveillant qu'il nous a toujours prodigués.

D'autre part, nous remercions très vivement Mlle Montagne, Chef de Travaux, pour l'aide et les précieux conseils qu'elle nous a fournis au cours de ce travail.

PREMIÈRE PARTIE

Préparation des matières premières.

§ 1

Préparation de l'éther imino-dicarbonique.

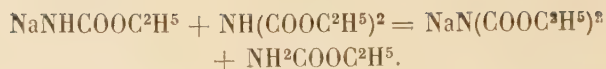


Krafft (1) obtint l'éther imino dicarbonique en condensant l'éther chlorocarbonique avec l'uréthane sodée ; il n'indique pas la proportion des réactifs employés ni le rendement obtenu. Plus tard Otto Diels (2) remarqua que si l'on fait réagir une molécule d'éther chlorocarbonique sur une molécule d'uréthane sodée, le produit principal de la réaction est l'éther imino tricarbonique $\text{N}(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5)^3$ tandis qu'une partie importante de l'uréthane mise en œuvre reste inaltérée.

En effet, l'éther imino dicarbonique formé dans une première phase plus acide que l'uréthane initiale, s'empare du sodium et subit une deuxième alcoylation.

1. *Berichte*, 23, 2785 (1890).

2. *Berichte*, 36, 736 (1903).



En utilisant 2 molécules d'uréthane sodée pour 1 seule molécule de chlorocarbonate d'éthyle, Diels est arrivé à empêcher la formation de l'éther imino-tricarbonique.

Nous avons appliqué la méthode indiquée par Diels.

L'uréthane sodée s'obtient en faisant réagir l'uréthane en solution dans l'éther anhydre sur du sodium finement pulvérisé.

La réaction est immédiate et extrêmement vive. Quand le sodium a disparu, on introduit goutte à goutte et en agitant, l'éther chlorocarbonique, puis on complète la réaction en chauffant au bain marie pendant 1 heure. On décompose alors par l'acide chlorhydrique étendu au 1/3 et on reprend par l'éther ; la solution étherée est séchée et, après évaporation du solvant, son résidu est fractionné sous pression réduite. La fraction de tête passant à 100°-130° sous 12 mm. est un mélange d'uréthane régénérée et d'éther imino-dicarbonique : celui-ci distille ensuite à 132°-133° sous 12 mm. Le résidu de la distillation est un produit solide, insoluble dans l'éther, dans l'eau froide et dans les solvants organiques ; soluble dans l'eau chaude et possédant toutes les propriétés de l'acide cyanurique.

L'éther imino-dicarbonique fond à 49°-50° et s'obtient avec un rendement de 91 % par rapport à l'éther chlorocarbonique.

§ 2

Dérivé potassé de l'éther imino-dicarbonique.

Nous avons constaté que l'éther imino-dicarbonique, doué de propriétés acides, décompose une solution alcoolique de potasse en donnant un dérivé potassé stable en milieu anhydre.

On dissout l'éther imino-dicarbonique dans 8 fois son poids d'alcool absolu commercial ; en refroidissant dans la glace, on ajoute peu à peu la quantité calculée d'une solution alcoolique de potasse, préparée à l'abri de l'humidité, avec de la potasse caustique préalablement fondue.

Le dérivé potassé de l'éther imino-dicarbonique précipite instantanément. Isolé par essorage, il est blanc et amorphe ; après cristallisation dans l'alcool absolu il se présente en paillettes blanches brillantes, non hygroscopiques, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool à froid, insolubles dans tous les autres solvants organiques.

On l'obtient avec un rendement théorique.

Dosage de K : Subs., 0,2030 ; $\text{SO}^4\text{K}^2 = 0,0895$ gr. ; tr. K % 19,6 ; calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^4\text{NK}$: 19,5 %.

§ 3

Préparation de l'acétyluréthane.

Nous avons préparé l'acétyluréthane $\text{CH}^3 \text{ CONHCO}^2$ $\text{C}^2 \text{ H}^5$ en mélangeant 1 molécule d'uréthane à 1 molécule plus 10 % de chlorure d'acétyle.

La réaction s'amorce facilement en chauffant au bain marie pendant quelques instants et donne lieu à un fort dégagement d'acide chlorhydrique. On complète la réaction en chauffant jusqu'à la fin du dégagement gazeux. Le produit se prend en masse par refroidissement. On le purifie par distillation : l'acétyluréthane bout à 102° sous 14 mm. Le faible résidu de la distillation est formé de chlorhydrate d'ammoniaque, ainsi que l'avait constaté aussi Andreocci (1).

Le rendement en acétyluréthane est de 87 %. Après avoir été cristallisée dans l'éther, elle se présente en belles aiguilles incolores fondant à 78° .

Dérivé potassé de l'acétyluréthane.

Ce corps a été préparé de la même manière que celui de l'éther imino-dicarbonique, mais ici le rendement ne dépasse pas 87 %. Ce dérivé a les mêmes solubilités que le dérivé précédemment décrit, mais il est fortement hygroscopique.

1. Atti R. A. L., *Rendct.*, 1892, I, *Sem.* 257, 64,

Dosage de K ; poids de la subs., 0,2009 ; poids SO^4K^2 0,0458 ; tr. K %—22,7 ; calculé pour $\text{C}^5\text{H}^8\text{NO}^3\text{K}$: 23,0 %.

Les deux dérivés potassés que nous venons de décrire, ne sont pas signalés dans la littérature, et, à notre connaissance, ils n'avaient pas encore été préparés.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE I

Comme on l'a vu dans l'introduction, l'alcoylation à l'azote de l'uréthane éthylique n'avait pas été réalisée jusqu'ici d'une façon pratique.

Les premiers essais que nous avons faits dans cette voie ont porté sur l'uréthane éthylique elle-même. Nous l'avons sodée soit par le sodium pulvérisé, soit par l'amidure de sodium au sein d'un solvant anhydre : benzène, éther, toluène, et nous l'avons condensée avec un halogénure d'alcoyle : iodure d'éthyle, iodure de butyle, chlorure de benzyle.

Quel que soit le solvant utilisé et malgré un chauffage prolongé, nous n'avons observé aucune réaction et nous avons récupéré entièrement les matières premières mises en œuvre. Nous avons reconnu par la suite que l'échec de ces premières tentatives est dû à l'insolubilité totale de l'uréthane sodée dans les divers solvants utilisés.

Nous avons alors pensé à poursuivre ces essais d'al-

coylation avec l'éther imino dicarbonique et l'acétyluréthane.

L'atome d'hydrogène que ces corps portent à l'azote est doué de propriétés acides très marquées ; ils peuvent non seulement déplacer le sodium de l'éthylate de sodium, mais, on l'a vu dans la première partie, donner par action sur la potasse alcoolique, des dérivés solides d'un isolement facile.

Cependant, quoique sa réactivité chimique soit plus grande que celle du dérivé correspondant de l'uréthane, le dérivé sodé de l'imino dicarbonate d'éthyle, préparé soit au moyen du sodium pulvérisé, soit par l'amidure de sodium, ne réagit aucunement sur le chlorure de benzyle par un long chauffage en milieu benzénique.

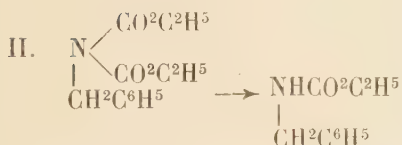
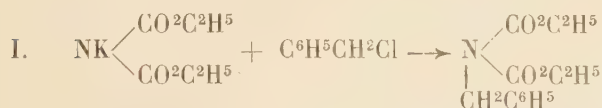
Par contre, si on traite l'imino dicarbonate d'éthyle par l'alcoolate de sodium et qu'on ajoute ensuite au mélange du chlorure de benzyle, on arrive après un chauffage prolongé, à obtenir de la benzyluréthane, avec un rendement de 32 %. Si on utilise le dérivé potassé de l'éther imino dicarbonique et qu'on le fasse agir en solution dans l'alcool absolu, sur le chlorure de benzyle, on obtient aussi l'alcoylation de ce corps.

Quoique le chauffage ait été prolongé jusqu'à disparition de la réaction alcaline, le produit étant par suite entré complètement en réaction, le rendement en benzyl uréthane n'a pas dépassé 37 %.

C'est qu'en effet le chauffage de l'éther imino dicarbonique sodé ou de son dérivé en milieu alcoolique, provoque une décomposition partielle de ce corps.

Nous avons constaté que l'éther imino-dicarbonique, chauffé avec l'éthylate de sodium se transforme en uréthane et carbonate de sodium, probablement par l'intermédiaire du carbonate d'éthyle.

Une partie du dérivé potassé de l'éther imino-dicarbonique disparaît donc par ce processus. D'autre part dans l'alcool absolu il se produit également une alcoolyse partielle du produit alcoylé, par l'élimination d'un groupement carboxéthylrique de l'éther benzyl-imino-dicarbonique formé dans une première phase. On a donc en milieu alcoolique, l'ensemble de réactions :



Il nous fallait donc utiliser, pour obtenir l'alcoylation totale de l'éther imino-dicarbonique, un solvant qui n'exerce pas d'action alcoolisante sur ce corps.

Ce solvant nous l'avons trouvé dans l'uréthane éthylique.

Il ressort de nos expériences, que ce corps accélère d'une façon remarquable la vitesse de réaction des condensations, que nous avons effectuées avec les dérivés potassés de l'éther imino-dicarbonique, de l'acétyluréthane et les dérivés halogénés.

Après avoir effectué, en effet, un essai de benzylation du dérivé potassé de l'éther imino-dicarbonique, sans solvant, essai qui pour la première fois nous mit en présence du corps cherché après un chauffage à 125° de 15 jours, nous en réalisâmes un autre au sein de l'uréthane.

Cette fois-ci la réaction ne demanda que 6 heures de chauffage pour arriver à la neutralisation du milieu ; après traitement approprié nous pûmes isoler l'éther benzyl-imino-dicarbonique, avec un rendement de 90 %.

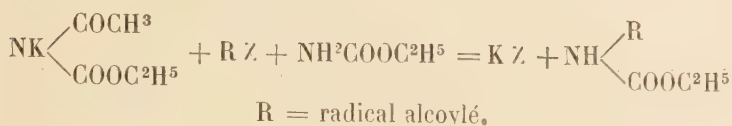
Dans les mêmes conditions nous avons pu préparer le butyl-imino dicarbonate d'éthyle avec un rendement de 70 %.

L'uréthane éthylique utilisée comme solvant ne prend ici aucune part à la réaction. Il n'en est pas de même, dans tous les cas, avec l'acétyluréthane.

Si on fait réagir en présence d'uréthane éthylique, le dérivé potassé de l'acétyluréthane avec le chlorure de benzyle, on obtient le produit normal de condensation, c'est-à-dire l'acétylbenzyluréthane. Mais, chose curieuse, avec l'iodure de butyle et le même dérivé potassé, l'alcoylation effectuée dans l'uréthane éthylique s'accompagne de l'élimination du groupe acétyle, et on obtient finalement la butyluréthane. Le groupe acétyle se retrouve en effet, sous forme d'acétate d'éthyle et d'acétate de butyle.

Il faut admettre qu'ici une molécule d'uréthane éthylique entre en jeu dans la condensation et fournit le radical éthoxylé nécessaire à la formation d'acétate

d'éthyle, tandis que le reste de la molécule se transforme en acide cyanurique. On a donc le schéma de réaction :



Comme l'alcoylation de l'imino-dicarbonat d'éthyle et de l'acétyluréthane avaient pour but la préparation d'amines primaires, ces réactions secondaires intéressant une molécule de l'uréthane solvant, sont de peu d'importance, car il n'est pas nécessaire d'isoler le produit de la réaction.

La condensation de l'halogénure avec le dérivé potassé terminée, ce qu'on vérifie par la disparition de la réaction alcaline, on distille le plus complètement possible l'uréthane solvant et on procède à l'hydratation acide du résidu.

L'acide chlorhydrique même concentré ne convient pas pour cette hydratation car il donne lieu à des saponifications incomplètes.

Nous avons utilisé avec avantage l'acide bromhydrique à 48 %. Les rendements en amine primaire : benzylamine et butylamine, sont alors de 80 %.

*
* *
*

Ajoutons en terminant qu'il a été possible de benzyliser partiellement, l'uréthane éthylique elle-même, sodée au moyen de l'amidure de sodium, l'excès non

sodé de l'uréthane employé fonctionnant comme solvant. Le rendement en benzyluréthane est resté nettement inférieur à celui qu'on obtient avec les dérivés potassés de l'imino dicarbonate d'éthyle et de l'acétyluréthane. La simplicité de la préparation de ces derniers corps nous a fait abandonner nos recherches sur l'alcoylation directe de l'uréthane

CHAPITRE II

ALCOYLATION DE L'ÉTHÉR IMINO- DICARBONIQUE ET DE L'ACÉTYLURÉTHANE.

BENZYLATION DE L'IMINO- DICARBONATE D'ÉTHYLE.

§ 1

Dans l'alcool absolu.

On dissout 3 gr. de sodium dans 36 gr. d'alcool absolu ; cette solution est additionnée de 20 gr. (1 mol.) d'éther imino-dicarbonique dissous également dans 30 gr. d'alcool. Par une ampoule à brome on ajoute 18 gr. (1 mol.) plus 10 %) de chlorure de benzyle et on chauffe à reflux. Après avoir rajouté 9 gr. de chlorure de benzyle et prolongé le chauffage pendant longtemps, la réaction basique n'a pas disparu.

On neutralise avec de l'acide acétique, on reprend par l'eau et on distille l'alcool, puis on extrait à l'éther.

Après avoir séché et évaporé ce solvant, on distille. On sépare d'abord des fractions de têtes passant entre 56° sous 12 mm. et 154° sous 10 mm. puis on obtient la benzyluréthane $C^6H^5CH^2NHCOOC^2H^5$ bouillant à

154-155° sous 10 mm. On en a obtenu 7 gr.1 avec un rendement de 32 %.

On a récupéré 9 gr. de chlorure de benzyle. La benzyluréthane se présente en lamelles brillantes fondantes à 40° après cristallisation dans l'éther de pétrole.

Elle avait été préparée par Hantzsch (1) ; le point de fusion qu'il indique est 46° et 48°-49° après 2 cristallisations dans l'alcool.

D'autre part Pechmann (2) indique 44° pour ce même corps. La benzyluréthane est soluble dans tous les solvants organiques, insoluble dans l'eau ; réaction acide au tournesol.

Analyse : dosage d'azote (Dumas). Subs., 0,1753 gr., N = 11, 6 cmc. à 11°. Press. 763 mm. à 17°; tr. N % — 7,86 ; calculé pour



Le rendement en benzyluréthane a été légèrement amélioré en faisant réagir le chlorure de benzyle sur le dérivé potassé de l'éther imino-dicarbonique en milieu alcoolique.

A 10 gr. de dérivé potassé partiellement dissous dans 110 cmc. d'alcool absolu, on ajoute 10 gr (1,5 mol.) de chlorure de benzyle. Il faut 40 heures de chauffage à reflux pour que la réaction du milieu devienne neutre.

Après avoir effectué le traitement décrit ci-dessus,

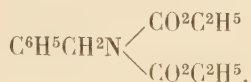
1. Hantzsch, *Berichte*, 31, 180 (1898).

2. Pechmann, *Ber.*, 31, 2644, (1898).

on a obtenu 3 gr. 3 de benzyluréthane distillant à 163°-164° sous 19 mm. Le rendement est donc de 37 %.

§ 2.

Préparation de l'éther benzyl-imino-dicarbonique.



On mélange 5 gr. (1 mol.) de dérivé potassé de l'éther imino-dicarbonique à 10 gr. (3 mol.) de chlorure de benzyle.

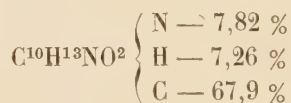
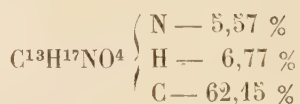
On chauffe au bain d'huile à 120°-125°. Le produit change peu à peu d'aspect et il devient neutre au tournesol après 15 jours de chauffage. On le reprend par l'eau et par l'éther ; l'extrait étheré séché, laisse 14 gr. 2 de produit brut qui, fractionné, donne 7 gr. de fractions de têtes distillant entre 37° et 180° sous 22 mm. ; puis l'éther benzyl-imino-dicarbonique distille à 186°-187° sous 22 mm. et 172°-173° sous 11 mm.

On en a obtenu 6 gr. avec un rendement de 92 %. C'est un corps liquide, incolore, soluble dans les solvants organiques, insoluble dans l'eau ; réaction neutre au tournesol.

Analyses : dosage d'azote (Dumas) ; Subs., 0 gr. 1972 ; N : 10 cmc. 4 à 23° ; Press. 759 mm. à 19°5 ; tr. N % = 5,6.

Combustion : subs., 0 gr. 1920, H²O — 0,1168 ; CO² — 0,4381 ; tr. H % 6,80 ; C % 62,25.

Calculé pour l'éther benzyl-imino-dicarbonique :
et pour la benzyluréthane :



§ 3.

Hydratation du produit réactionnel.

3 gr. 8 de benzyl-imino-dicarbonate d'éthyle sont additionnés de 37 gr. d'acide bromhydrique à 48 % ; il y a séparation en deux couches ; la couche supérieure est jaune, huileuse.

Après 1 jour de chauffage à reflux, à feu nu, cette couche supérieure a disparu. Par refroidissement le produit se prend en masse ; on le reprend par l'eau en quantité suffisante pour dissoudre le corps solide, et on extrait à l'éther. La solution étherée, séchée, ne laisse aucun résidu ; la solution aqueuse est traitée par la potasse en excès et on l'extrait à l'éther ; la solution étherée, séchée sur le carbonate de potassium, abandonne 1 gr. 8 de produit brut, qui est distillé. On obtient la benzylamine bouillant à 181°-183° (1 gr. 5) avec un rendement de 88 %.

§ 4.

En effectuant la condensation du dérivé potassé avec le chlorure de benzyle au sein de l'uréthane éthylique, la vitesse de réaction augmente fortement et le rendement en produit alcoylé est excellent.

Un mélange de 20 gr. de dérivé potassé, 20 gr. (1,5 mol.) de chlorure de benzyle et 60 gr. d'uréthane, est chauffé au bain d'huile à 120°. Le produit devient neutre après six heures de chauffage.

On distille d'abord l'uréthane solvant et on en retrouve 56 gr.; le résidu est alors repris par l'éther; on essore le produit minéral insoluble qu'on lave soigneusement avec le même solvant.

L'extrait éthéré distillé fournit, après deux rectifications, 23 gr. de produit liquide bouillant à 149°-150° sous 6 mm.

Le rendement est de 90 %.

Dans le ballon à distiller reste un produit solide qui a toutes les propriétés de l'acide cyanurique.

Analyses du produit de réaction : dosage d'azote (Dumas); subs., 0 gr. 1983; N = 10 cmc. 6 à 22°; press. 769 mm. à 20°; tr. N % 6,08.

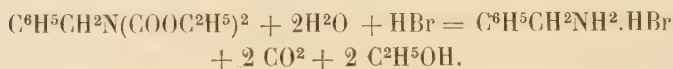
Combustion : subs., 0 gr. 1976; $H^2O = 0,1215$; $CO^2 = 0,4554$; tr. H % — 6,8; C % — 62,8.

Calculé pour $C^{13}H^{17}NO^4$; N % — 5,57; H % 6,77; C % 62,15.

§ 5.

Hydratation acide de l'éther benzyl-imino-dicarbonique.

L'éther benzyl-imino-dicarbonique est hydrolysable et fournit la benzylamine suivant la réaction :



L'hydratation chlorhydrique donne lieu à l'élimination d'un seul groupement carboxéthylique et ne dépasse pas le stade benzyluréthane.

Le produit brut venant de la réaction de 15 gr. de dérivé potassé et de 16 gr. de chlorure de benzyle, après distillation du solvant uréthane, est additionné de 150 gr. d'acide chlorhydrique concentré et chauffé à reflux pendant 16 heures. Il y a séparation en deux couches liquides, ce qui montre que l'hydratation reste incomplète. On continue alors le chauffage en faisant barboter dans le mélange réactionnel un courant de gaz chlorhydrique. La couche supérieure diminue mais ne disparaît pas. Après avoir évaporé à sec, on a repris par un peu d'eau et par l'éther; la solution étherée fournit 10 gr. de benzyluréthane. La solution aqueuse alcalinisée par la potasse caustique est épuisée à l'éther; elle donne 2 gr. 6 de benzylamine.

On a donc les rendements : pour la benzyluréthane 74 % et pour la benzylamine 32 %.

§ 6.

Préparation de la benzylamine.

L'acide bromhydrique à 48 % exerce une action beaucoup plus énergique sur l'éther benzyl-imino-dicarbonique, qui est transformé intégralement en benzylamine.

Ainsi le produit brut de la benzylation effectuée sur les mêmes quantités de réactifs que ci-dessus, est additionné de 150 gr. d'acide bromhydrique à 48 % et chauffé à reflux. Après 12 heures de chauffage, la couche supérieure huileuse a complètement disparu. On évapore à sec ; le résidu est repris par un peu d'eau ; la solution aqueuse est épuisée trois fois à l'éther : l'extrait éthéré, séché sur le sulfate de sodium, ne laisse aucun résidu. La solution aqueuse est additionnée de potasse en excès et épuisée à l'éther ; enfin l'extrait éthéré séché sur le carbonate de potassium abandonne 7 gr. de résidu qui, distillé, fournit 6 gr. 4 de benzylamine bouillant à 182°-183°.

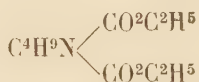
Le rendement est de 80 %.

CHAPITRE III

ACTION DE L'IODURE DE BUTYLE SUR LE DÉRIVÉ POTASSÉ DE L'IMINO-DICARBONATE D'ÉTHYLE

§ 1.

Préparation de l'éther butyl-imino- dicarbonique.



Cet éther se forme quand on chauffe au bain d'huile à 120° un mélange de 30 gr. de dérivé potassé, 60 gr. d'uréthane et 41 gr. (1,5 mol.) d'iodure de butyle. Le produit devient neutre après 10 heures de chauffage.

On distille le solvant uréthane et on reprend le résidu par l'éther anhydre ; on essore l'iodure de potassium qu'on lave soigneusement à l'éther. La solution éthérée abandonne 46 gr. de produit brut.

Les fractions des têtes passent entre 83° et 99° sous 5 mm.

Après rectifications, on sépare 22 gr. 5, d'éther butyl-imino-dicarbonique distillant à 99°-100° sous 5 mm. et 123°-124° sous 17 mm.

Le rendement — 70 % — est abaissé par les rectifications qu'il est nécessaire de faire pour éliminer complètement l'uréthane éthylique.

Analyses : dosage d'azote (Dumas) ; subs., 0 gr. 2028 ; N = 12 cmc. 5 à 23°. Pression corrigée, 744 mm. 1 ; tr. % 6,90 ;

Combustion : subs., = 0 gr. 2115 ; H²O = 0,1692, CO² = 0,4292 ; tr. H % — 8,88 C % — 55,38, calculé pour C¹⁰H¹⁹NO⁴ : N % — 6,4 H % — 8,75 C % — 55,89.

§ 2.

Préparation de la butylamine.

L'éther butyl-imino-dicarbonique se laisse facilement dédoubler par l'acide bromhydrique.

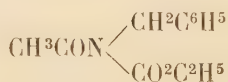
Le produit brut venant de la réaction de 15 gr. de dérivé potassé sur 20 gr. d'iodure de butyle, après élimination de l'uréthane éthylique par distillation, et séparation par l'éther de l'iodure de potassium, est additionné de 150 gr. d'acide bromhydrique à 48 % et chauffé à reflux pendant 12 heures. Après évaporation de l'acide bromhydrique et traitement du résidu par la soude, on obtient 4 gr. de butylamine avec un rendement de 80 %. Environ 10 % de la butylamine est entraînée par l'éther d'extraction.

CHAPITRE IV

ACTION DU CHLORURE DE BENZYLE SUR L'ACÉTYLURÉTHANE SODÉE OU POTASSÉE

§ 1.

Préparation de l'acétylbenzyluréthane



Ce composé se forme dans l'action du dérivé halogéné sur l'acétyluréthane sodée par l'amidure de sodium. La réaction n'est pas complète et à côté du produit principal, il s'en forme d'autres issus de réactions secondaires. Si l'on remplace l'acétyluréthane sodée, par le sel potassé du même corps, la réaction devient complète et le rendement en produit alcoylé beaucoup plus élevé.

Nous avons dissous 20 gr. d'acétyluréthane dans 90 gr. de benzène sec ; cette solution est introduite dans un ballon contenant 5 gr. 6, (1 mol.) d'amidure de sodium et 20 gr. de benzène. Après quelques minutes la réaction devient très vive et dure environ 1 heure. Pour

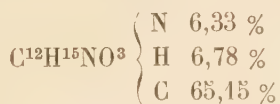
la compléter on chauffe au bain-marie à reflux pendant 1 jour et demi ; alors le dégagement de gaz ammoniac étant devenu faible, on ajoute 50 gr. d'uréthane, on distille le benzène et on laisse tomber sur le produit 23 gr. 7, (1 mol plus 25 %) de chlorure de benzyle. Après 14 heures de chauffage au bain d'huile à 120° le produit devient neutre. On reprend par l'éther anhydre et on essore le produit insoluble. Après évaporation du solvant on fractionne le produit résiduel. On recupère 46 gr. d'uréthane, ensuite la benzylacétyluréthane (11 gr.) bout à 157°-158° sous 12 mm.

Le rendement est de 33 %. La benzyluréthane bout au même point que l'acétylbenzyluréthane, mais ce dernier corps ne cristallise pas. C'est un liquide incolore, peu mobile, insoluble dans l'eau, soluble dans les solvants organiques.

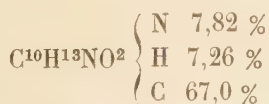
Analyses : dosage d'azote (Dumas) ; subs., 0 gr. 1870 ; N = 10 cmc. à 22° ; pression corrigée — 744 mm. 6 ; tr. N % 6,36.

Combustion : subs., 0,1990 ; H²O = 0,1215 ; CO² — 0,4755 ; tr. H % 6,83 C % 65,19.

Calculé pour le produit alcoylé :



Calculé pour la benzyluréthane :



Nous avons établi la constitution de l'acétylbenzylu-

réthane en l'hydratant par l'acide sulfurique; nous avons pu mettre ainsi en évidence la présence du radical acétyle.

On mélange 2 gr. de produit à 10 gr. d'acide sulfurique étendu et on chauffe à reflux. Après quelques instants le mélange se trouble et on perçoit nettement l'odeur d'acide acétique.

On continue le chauffage pendant 3 heures 1/2 puis on distille l'eau et l'acide acétique. Le distillat est neutralisé par la soude et on évapore à sec. Le résidu solide chauffé à sec avec l'anhydride arsénieux, donne des fumées blanches d'odeur alliagée : c'est donc de l'acétate de soude et le produit hydraté est bien l'acétylbenzyluréthane.

D'autre part, nous avons préparé synthétiquement l'acétylbenzyluréthane en chauffant au bain-marie à reflux pendant deux jours, 4 gr. 5 (2 mol. plus 15 %) de chlorure d'acétyle avec 3 gr. de benzyluréthane. On obtient 2 gr. 8 d'un corps liquide distillant à 157°-158° sous 11 mm.

Il n'a pas été possible de le faire cristalliser; il présente une réaction neutre au tournesol tout comme l'acétylbenzyluréthane obtenue dans la condensation précédente.

§ 2.

Benzylation du dérivé potassé de l'acétyluréthane.

Nous avons chauffé au bain d'huile à 125°, 15 gr. de ce dérivé potassé avec 16 gr. 5 de chlorure de ben-

zyle (1,5 mol.) et 40 gr. d'uréthane. Le produit devient neutre au tournesol après 10 heures de chauffage. On le reprend par l'éther anhydre et on essore le produit solide. Le résidu laissé par la solution étherée nous fournit, par fractionnement, 36 gr. d'uréthane, 0 gr. 2 de têtes passant entre 106° et 154° sous 10 mm. et finalement 12 gr. d'acétylbenzyluréthane distillant à 155°-156° sous 10 mm. Le rendement est de 80 %.

§ 3.

**Hydratation incomplète du
produit réactionnel.**

Le produit brut correspondant à la benzylation de 22 gr. de dérivé potassé de l'acétyluréthane, débarrassé de l'uréthane solvant et du chlorure de potassium par le traitement indiqué ci-dessus, est additionné de 300 gr. d'acide chlorhydrique concentré. Le mélange est chauffé à reflux pendant 8 heures et agité mécaniquement. La couche huileuse supérieure n'ayant presque pas diminué, on y fait passer un courant d'acide chlorhydrique pendant 6 heures, en continuant le chauffage et l'agitation. Ensuite on évapore à sec et on traite le produit suivant le procédé déjà décrit. On obtient 3 gr. de benzyluréthane et 8 gr. 6 de benzylamine. On a isolé aussi en petites quantités, des produits solides fondant les uns à 124°, d'autres à 147°, d'autres encore à 166°, qui n'ont pas été identifiés.

§ 4.

Hydratation bromhydrique.

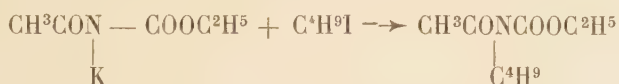
Le produit brut de la réaction de 15 gr. de dérivé potassé et 16,5 de chlorure de benzyle chauffé avec 150 gr. d'acide bromhydrique à 48 %, nous a fourni, après le traitement indiqué au chapitre précédent, 7 gr. de benzylamine avec un rendement de 74 %.

CHAPITRE V

ACTION DE L'IODURE DE BUTYLE SUR LE DÉRIVÉ POTASSÉ DE L'ACÉTYLURÉTHANE

§ 1.

Nous avons effectué la condensation suivant les conditions appliquées jusqu'à présent. L'iodure de butyle réagissant sur le dérivé potassé de l'acétyluréthane, devait nous donner théoriquement la butylacétyluréthane suivant le schéma :



Or, d'après les résultats analytiques et le point d'ébullition relativement peu élevé du produit isolé dans la condensation, on se trouve en présence de butyluréthane, composé déjà préparé par Van Erp (1). Il y a donc élimination du groupe CH^3CO de la molécule d'acétylbutyluréthane; on le retrouve en effet à l'état d'acétate de butyle et acétate d'éthyle.

Nous avons chauffé au bain d'huile à 120° 60 gr. de dérivé potassé mélangé à 97 gr. (1,5 mol.) d'iodure de butyle et à 100 gr. d'uréthane. Le produit est neutre

1. *Recueil P. B.* 14, 1895, p. 18.

après 8 heures de chauffage. On ajoute de l'éther de pétrole et on essore le précipité minéral qu'on lave soigneusement avec le même solvant. Par distillation on obtient 32 gr. de produits de têtes passant à 76° 80° sous 10 mm.; entre 81° et 90° il distille un mélange d'uréthane et de butyluréthane (8 gr.), ce dérivé enfin bout à 98°-100° sous 12 mm. (21 gr. 5).

Les produits de têtes sont rectifiés sous pression normale : c'est un mélange d'acétate d'éthyle, d'alcool éthylique et surtout d'iodure et d'acétate de butyle.

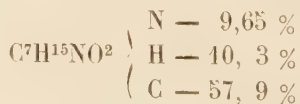
La fraction intermédiaire, mélange d'uréthane et de butyl-uréthane, qui ne pouvaient pas être séparées par distillation à cause de leur point d'ébullition très voisins, est lavée à l'eau qui dissout l'uréthane, et agitée avec l'éther de pétrole, qui dissout la butyluréthane. Après plusieurs fractionnements, on a obtenu 37 gr. 5 de butyluréthane distillant à 78° sous 3 mm. et à 101° sous 15 mm. Le rendement est de 73%. C'est un corps liquide, incolore, assez mobile, à l'odeur de pomme.

La butyluréthane préparée par Van Erp bout à 100° sous 15 mm.

Analyses : dosage d'azote (Dumas); subs., 0 gr. 1840 ; N 15 cmc. 5 à 21°; pression corrigée = 745 mm. 4 ; tr. N% 9,59.

Combustion : subs., 0 gr. 1961 ; H² O = 0,1800 ; CO² = 0,4153 ; tr. H% 10,2 ; C % 57,7.

Calculé pour la butyluréthane :



Calculé pour la butylacétyluréthane :

$$\text{C}^9\text{H}^{17}\text{NO}^3 \left\{ \begin{array}{l} \text{N} - 7,4 \\ \text{H} - 9,0 \\ \text{C} - 57,7 \end{array} \right.$$

§ 2.

La butyluréthane que nous avons préparée synthétiquement, bout à 99° 5 sous 15 mm.

Nous avons dissous, d'après Van Erp, 6 gr. de butylamine dans 12 gr. d'eau et 5 gr. 5 de potasse caustique dans la même quantité d'eau; sur le mélange de ces deux solutions refroidi dans la glace, on a laissé tomber goutte à goutte 8 gr. 8 d'éther chlorocarbonique. On abandonne et le lendemain on extrait à l'éther; la solution éthérée est lavée avec un peu d'acide chlorhydrique étendu, puis séchée deux jours sur le carbonate de potassium. On distille l'éther au bain-marie et le résidu (15 gr. 4) est fractionné : on obtient 0 gr. 3 de têtes distillant à 98° sous 15 mm. et 9 gr. de butyluréthane bouillant à 99° 5 sous 15 mm. Le rendement est de 75%.

§ 3.

Hydratation bromhydrique.

Le produit obtenu dans l'action de 40 gr. de dérivé potassé de l'acétyluréthane sur 50 gr. d'iodure de butyle, séparé par le traitement déjà décrit, de l'uréthane solvant et de l'iodure de potassium, est chauffé à re-

flux avec 200 gr. d'acide bromhydrique à 48 %, pendant 8 heures.

Après le traitement habituel, on obtient 12 gr. de butylamine avec un rendement de 70,5 %.

L'éther d'extraction titré par l' HCL N, retient en solution environ 1 gr. d'amine.

TROISIÈME PARTIE

Action du dérivé potassé de l'éther imino-dicarbonique sur quelques corps à fonction complexe de la série undécylénique.

CHAPITRE I

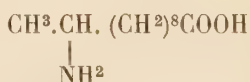
Nous avons songé à généraliser la méthode d'amination que nous venons d'exposer, et qui nous a permis de préparer quelques amines primaires simples.

Nous nous sommes proposé d'introduire la fonction amine primaire dans des molécules à fonction complexe. La condensation du dérivé potassé de l'éther imino-dicarbonique avec un éther d'acide bromé doit conduire, après hydrolyse, à un acide aminé ; le même dérivé, chauffé avec une bromhydrine ou bien un dibromure d'alcoyle, doit permettre d'obtenir un amino alcool ou une diamine.

C'est en effet ce que nous avons observé pour les corps appartenant à la série undécylénique, que nous avons étudiés. Nous avons préféré utiliser pour ces

condensations le dérivé potassé de l'éther imino-dicarbonique, plutôt que le dérivé correspondant de l'acétyluréthane. Quoique l'acétyluréthane s'obtienne plus rapidement que l'imino-dicarbonate d'éthyle, son dérivé potassé se prépare par contre avec un rendement moins bon que celui de ce dernier corps. Il est en outre très hygroscopique et par suite plus difficile à obtenir pur. Enfin dans les condensations avec les halogénures d'alcoyles à fonction simple, nous avons remarqué qu'il donne lieu à des réactions secondaires, dues à l'instabilité de sa molécule.

Flaschenträger (1) a préparé déjà l'acide 10-amino undécylique

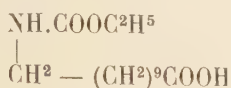


par l'action de l'acide 10-bromo undécylique sur l'ammoniaque, en autoclave. Son isomère, l'acide 11-amino undécylique n'étant pas connu, nous l'avons préparé suivant notre méthode.

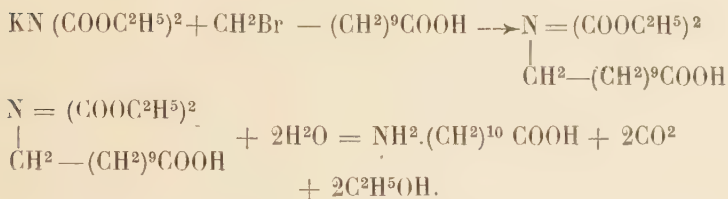
Ayant pu obtenir l'acide 11-bromo undécylique d'après le procédé indiqué par Perkins et Cruz (2), nous avons fait réagir son éther éthylique avec le dérivé potassé de l'éther imino-dicarbonique en quantité équimoléculaire, en présence d'uréthane éthylique. Ce dernier corps a été utilisé en quantité suffisante pour dissoudre une partie du dérivé potassé. Le produit de la condensation n'est pas distillable et nous

1. *Zeitschrift f. physiol. chim.*, 159, 286, (1926).
2. *Journ. Amer. chem. Soc.*, 49, 1070 (1927).

l'avons soumis à l'hydratation. L'hydratation par l'acide bromhydrique à 48 % provoque seulement l'élimination d'un groupe carboxéthyle et on isole par ce procédé l'uréthane undécylique :



Au contraire, si on utilise la potasse en solution alcoolique concentrée, on obtient le dédoublement en acide aminé, alcool éthylique et acide carbonique. On a la suite des réactions :



Le rendement en amino acide est de 61 %.

Suivant le même procédé, nous avons ensuite condensé le 10-bromo undécanol, avec le dérivé potassé de l'éther imino-dicarbonique. Là encore il ne fut pas possible d'isoler le produit de réaction, mais l'hydrolyse potassique nous permit d'obtenir le 10-amino undécanol 1, avec un rendement de 67 %.

A côté de l'amino-alcool formé on a pu isoler, en très petite quantité, de l'alcool iso-undécylénique :



Enfin dans un dernier essai nous avons fait réagir le dibromo-1-10 undécane sur le même dérivé potassé et, après saponification potassique du produit indistil-

lable obtenu dans la condensation, nous sommes arrivé à isoler le diamino-1-10 undécane. Mais dans cette réaction le produit principal n'est pas la diamine ; c'est une amine non saturée, l'iso-undécylénamine :



Ainsi sous l'action de la chaleur, en milieu fortement alcalin, il y a une débromuration importante du 1-10 dibromo-undécane : l'atome de brome fixé sur le carbone 10 s'éliminant sous forme d'acide bromhydrique avec un atome d'hydrogène fixé sur le carbone 9, il en résulte une migration de la double liaison, qui se fixe entre les atomes de carbone 9 et 10.

L'élimination partielle d'une molécule d'acide bromhydrique avait été déjà constatée par Chuit et Boelsing qui, par action des agents alcalins sur le 1-10 dibromo undécane, le transformèrent partiellement en bromure undécylénique. Dans ces conditions on observe aussi une isomérisation partielle de l'alcool undécylénique en alcool iso-undécylénique.

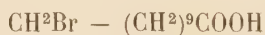
Il est assez curieux de constater la différence de comportement de l'atome de brome fixé en C^{10} , suivant qu'il appartient au 10-bromo undécanol-1 ou bien au 1-10 dibromo undécane. En effet avec le 10-bromo undécanol, l'élimination de l'acide bromhydrique en 9-10 sous l'influence de l'alcalinité du milieu de condensation, reste très faible et l'atome de brome de cette bromhydrine réagit presque uniquement avec le dérivé potassé de l'éther imino-dicarbonique, en donnant lieu à la formation de bromure de potassium et à la

fixation sur la molécule du reste imino-dicarboxéthyle. Nous pouvons remarquer aussi dans ces condensations, la réactivité plus grande du brome secondaire par rapport au brome fixé sur un carbone primaire ; la durée de la condensation avec le dérivé potassé est notablement plus grande avec le 11-bromo undécylate d'éthyle qu'avec le 10-bromo undécanol-1.

CHAPITRE II

Nous indiquerons ici les préparations des divers corps à fonctions complexes, appartenant à la série undécylénique, que nous avons utilisés pour nos condensations.

I. — Préparation de l'acide 11-bromo-undécylique ($F = 51^{\circ}$).



1) *Bromhydratation de l'acide undécylénique*

La saturation par l'acide bromhydrique, de la liaison éthylénique de l'acide undécylénique, peut conduire à deux acides bromés isomères, suivant que l'atome de brome se fixe sur le carbone 10 ou bien sur le carbone 11. Ces deux acides bromo-undécyliques ont été • décrits déjà : l'acide 10-bromo undécylique fond à 35° , alors que l'acide 11-bromo undécylique est fusible à 51° .

La bromhydratation de l'acide undécylénique fut réalisée pour la première fois par Brunner (1) qui obtint uniquement l'acide bromé fondant à 35° .

1 *Berichte*, 19, 2226 (1886).

Nördlinger (1) prépara le même corps en partant de l'undécylénate de méthyle ; ces deux auteurs admirent que l'acide bromé du point de fusion 35° portait l'atome de brome sur le carbone le plus éloigné du carboxyle. Plus tard Walker et Lumsden (2) constatèrent qu'il est possible d'obtenir à volonté l'acide bromé fondant à 35° ou bien son isomère fondant à 51° suivant les conditions dans lesquelles on effectue la bromhydratation. D'après ces auteurs l'acide de point de fusion 51° s'obtient exclusivement quand on traite par l'acide bromhydrique gazeux, sec et débarrassé de brome, une solution toluénique d'acide undécylénique refroidie dans la glace. Au contraire si au toluène on substitue l'éther anhydre et qu'on effectue la saturation à température ordinaire, l'acide fondant à 35° est seul formé. Enfin si on réalise la réaction à température ordinaire et sans solvant, on arrive à un mélange, en proportions variables, des deux acides bromés isomères.

Walker et Lumsden ont montré que c'est l'acide bromé fondant à 51° qui porte le brome en position 11. En effet cet acide bromé a été transformé par l'action de l'hydrate d'argent, en acide-alcool (fondant à 70°), dont la fonction alcoolique est primaire, puisque oxydé par l'anhydride chromique, il fournit l'acide nonane-dicarbonique, possédant le même nombre d'atomes de carbone que l'acide bromo-undécylique initial.

1. *Ber.*, 23, 2357 (1890).

2. *Jour. chem. Soc.*, 79, 1191 (1901).

Cependant par la suite Flaschenträger (1) ne put confirmer les indications de Walker et Lumsden en ce qui concerne la préparation de l'acide fondant à 51°.

En effectuant la réaction dans différents solvants (toluène, éther, acide acétique, éther de pétrole), en proportions variables, à des températures différentes, en présence ou non de catalyseurs (bromure de zinc et de fer), il ne put obtenir autre chose que l'acide 10-bromo undécylique fondant à 35°. Dans l'intention de préparer l'acide 11-bromo-undécylique ($F = 51^\circ$) nous avons repris les expériences de Walker et Lumsden. En réalisant la bromhydratation de l'acide undécylénique dans le toluène, suivant les proportions indiquées par les auteurs anglais et en refroidissant dans la glace, nous n'avons trouvé, d'accord avec Flaschenträger, aucune trace d'acide fondant à 51°; seul l'acide 10-bromo-undécylique fusible à 35°, se forme dans ces conditions.

Nous nous sommes alors adressé à la méthode indiquée récemment par Perkins et Cruz (2) pour la préparation de l'acide ω bromo undécylique.

Cette méthode consiste à faire passer un courant d'acide bromhydrique sec, dans un mélange de 20 cmc. d'acide undécylénique, 40 cmc. d'éther de pétrole et 10 cmc. d'acide acétique à 90°, en refroidissant à -10° . Après quelques minutes, il y a formation de cristaux d'acide bromé, qui augmentent rapidement,

1. *Zeitschrift f. physiol. Chem.*, 159, 286, (1926).

2. Perkins, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 49, 1070, (1927).

et après 1 heure environ le produit se prend en masse. On cesse alors le refroidissement et on continue de faire passer le courant gazeux à température ordinaire jusqu'à saturation. On reprend le produit par l'eau : par refroidissement, l'acide bromé se dépose en abondants cristaux incolores. Cet acide, brut, fond à 49°, après cristallisation dans l'éther de pétrole, il fond à point constant à 50°-51°. Le rendement en acide bromé est presque théorique. L'acide préparé par Walker fond à 51° ainsi que celui de Perkins.

2) *Ethérification de l'acide 11-bromo-undécylique.*

Pour avoir le 11-bromo undécylate d'éthyle, que nous avons utilisé dans nos condensations, nous avons chauffé à reflux pendant 6 heures un mélange de 95 gr. d'acide bromé ($F = 51^\circ$) de 200 gr. d'alcool absolu et de 15 gr. d'acide sulfurique. Après avoir distillé l'alcool et repris le résidu par l'eau glacée, on extrait à l'éther, on agite la solution étherée avec une solution de carbonate de potassium, on sèche sur le sulfate de sodium anhydre et on distille. On obtient ainsi 95 gr. d' ω -bromo undécylate d'éthyle, bouillant à 178° sous 10 mm. avec un rendement de 90 %. Le point d'ébullition indiqué par Walker est 188° sous 18 mm.

II. — Préparation du 10-bromo-undécanol-1.



1) *Ethérification de l'acide undécylénique.*

A 200 gr. d'acide undécylénique on ajoute 400 gr. d'alcool absolu et 20 gr. d'acide sulfurique. On chauffe ce mélange au bain-marie à reflux pendant 6 heures, puis on distille l'alcool sous pression réduite au bain-marie. Le résidu de la distillation après traitement ordinaire, est fractionné: il fournit 226 gr. d'undécylénate d'éthyle distillant à 142°-143° sous 20 mm. avec un rendement de 98. %.

2) *Réduction de l'undécylénate d'éthyle.*

Pour la réduction de l'undécylénate d'éthyle, que nous avons effectuée d'après la méthode de Bouveault et Blanc (1), nous avons constaté qu'il est essentiel d'utiliser un alcool absolu distillé tout récemment sur le sodium.

Dans un mélange de 60 gr. d'éther-sel et de 500 gr. d'alcool absolu, on introduit en gros morceaux 70 gr. (10 at.) de sodium. Sa réaction est extrêmement lente; quand elle tend à se calmer, on plonge le ballon surmonté d'un bon réfrigérant en cuivre, dans un bain de chlorure de calcium à 110°-112° et on continue le chauffage à l'ébullition jusqu'à dissolution complète du

1. *Bull. Soc. Chim.*, (3) 31, p. 666 et 1210, (1904).

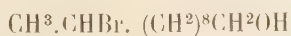
sodium, environ 2 heures 1/2. On ajoute alors un peu d'eau et on distille au bain-marie la plus grande partie de l'alcool éthylique. Le résidu est soumis à un entraînement à la vapeur d'eau. Une partie de l'alcool undécylénique est entraînée ; on épuise à l'éther les eaux d'entraînement et on sèche la solution étherée sur le carbonate de potassium.

Le produit non entraîné se prend en masse par refroidissement : c'est un mélange de savon de soude et d'alcool undécylénique. On l'acidifie et on extrait à l'éther ; l'extrait étheré est agité avec une solution de carbonate de sodium en quantité juste nécessaire pour obtenir la neutralisation. Il faut éviter un excès de solution alcaline, qui favoriserait la formation d'émulsions.

On réunit, pour les fractionner, les résidus d'évaporation de ces deux solutions étherées, et on obtient l'alcool undécylénique bouillant à 132°-133° sous 15 mm. (point indiqué par Bouveault), avec un rendement d'environ 57 %.

3) *Bromhydratation de l'alcool undécylénique.*

Chuit et Boelsing (1) ont obtenu l'alcool 10-bromo-undécylrique



en faisant barboter un courant de gaz bromhydrique dans l'alcool undécylénique refroidi à -10° .

1. *Helvetia Chim. Acta*, 9, 1074 (1926).

L'opération est menée lentement afin d'éviter une élévation de température, qui provoquerait une éthérification partielle de la fonction alcool, avec formation de dibromure.

En utilisant la même méthode, nous avons abandonné une nuit, 50 gr. d'alcool undécylénique saturé d'acide bromhydrique, ce qui correspond à la présence d'un peu plus d'une molécule d'acide bromhydrique.

Le lendemain on le reprend par l'eau et par l'éther ; on lave la solution éthérée avec une solution de carbonate de sodium en quantité juste nécessaire pour neutraliser l'acide bromhydrique : on décante ainsi facilement la solution éthérée qui est séchée sur le carbonate de potassium. Après évaporation du solvant, on obtient 73 gr. de résidu qui est fractionné. On recueille 23 gr. de fractions de têtes passant de 135° à 175° sous 21 mm., contenant de l'alcool undécylénique non transformé. L'alcool bromé distille ensuite à 176° sous 21 mm. (31 gr. 5). Il reste un résidu indistillable de 9 gr. ; le rendement est de 43 %.

Le point d'ébullition indiqué pour ce corps par Chuit est 168°-169° sous 15 mm. et pour le 2-11 dibromo undécane 164°-165° sous 8 mm.

Ces deux corps ne seraient donc pas séparables par fractionnement mais l'analyse montre que le produit de la réaction est l'alcool bromé exempt de dibromure.

Dosage de Br. (Volhard) ; poids subs., 0,2081 NO³

Ag $\frac{N}{10} = 20$ cmc. : SCNK $\frac{N}{10} = 11,6$ cmc. ; tr. Br % = 32,2 ; calculé pour C¹¹H²²OBr ; Br % = 32,0 et pour C¹¹H²²Br² : 50,9.

PHÉNYLURÉTHANE. — La phényluréthane de l'alcool 19-bromo undécylique n'était pas connue. Elle s'obtient quand on mélange une molécule d'alcool bromé, en solution dans l'éther anhydre, à 2 molécules d'isocyanate de phényle. Il se produit un léger échauffement et, après 1 heure, le produit se prend en masse. Après avoir décomposé par l'eau l'excès d'isocyanate de phényle, on essore la phényluréthane. On sépare aisément la diphénylurée formée, en reprenant par l'alcool chaud. Après une nouvelle cristallisation, la phényluréthane se présente en belles paillettes brillantes fondant à 62°. Le rendement est théorique.

Volhard : Poids de la subst., 0, 2096 NO³Ag $\frac{N}{10} = 20$ cmc. ; SCNK $\frac{N}{10} = 14$ cmc. 3 ; tr. Br % = 21,75 ; calculé pour C¹⁸H²⁸NO²Br ; Br % 21,60.

La constitution de cet alcool a été établie par Chuit. Par action sur l'alcool bromé, de l'acétate de potassium en solution dans l'acide acétique et saponification du produit acétylé par la potasse alcoolique, il obtient le undécandiol 2-11 ; celui-ci oxydé par l'anhydride chromique en solution acétique, fournit l'acide 10-céto-1-undécylique.



distillant à 166°-167° sous 1 mm. et fondant à 58°5-59°5.

On est donc fondé de conclure qu'on se trouve bien en présence du 10-bromo undécanol 1.

III. — Essais de préparation du 11-bromo undécanol 1.



1. Nous avons cherché à obtenir l'alcool bromé isomère du précédent, c'est-à-dire à réaliser la saturation bromhydrique de la double liaison de l'alcool undécylénique, de telle sorte que l'atome de brome se fixe sur le carbone terminal.

Nous avons appliqué à l'alcool undécylénique la méthode de Perkins et Cruz, qui nous a permis d'obtenir l'acide 11-bromo undécylique.

Il semble en effet que dans le cas de l'acide undécylénique la présence de certains solvants (éther de pétrole et acide acétique aqueux) ait la propriété de diriger l'atome de brome à l'extrémité de la chaîne. Nous avons donc fait passer un courant d'acide bromhydrique sec dans un mélange de 20 cmc. d'alcool undécylénique (= 17 gr.), de 40 cmc. d'éther de pétrole et de 10 cmc. d'acide acétique à 90°, ce mélange étant refroidi à — 10°. On abandonne une nuit le produit saturé d'acide bromhydrique, le lendemain on distille les solvants sous un bon vide au bain-marie et on reprend le résidu par l'éther. La solution éthérée, après agitation avec une solution carbonate de

sodium, est séchée sur le carbonate de potassium. Par distillation on sépare 23 gr. 5 d'un liquide bouillant à 179°-180° sous 17 mm.

Le dosage de brome montre que ce corps est un dérivé dibromé et non pas l'alcool bromé que nous espérons obtenir.

Dosage de Br. (Volhard) : subst., 0,1929 ; NO^3Ag
 $\frac{\text{N}}{10} = 20$ cmc. $\text{SCNK N}/10 = 7$ cmc. 5 ; tr. Br. % 51,8 ;
calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{22}\text{OBr}$ 31,9 et pour $\text{C}^{11}\text{H}^{22}\text{Br}^2$ 50,9.

L'expérience montre que ce dibromure est identique au 1-10 dibromo-undécane préparé par Chuit et dont nous nous occuperons dans la suite, et que dans la saturation par l'acide bromhydrique de l'alcool undécylénique, l'influence des solvants ne s'est pas manifestée comme avec l'acide undécylénique : le brome s'est fixé en position 10.

Nous avons tout d'abord mesuré l'indice de réfraction et la densité de notre dibromure, et nous avons trouvé les nombres suivants : $\text{N}_{20}^{\text{D}} = 1,4676$, $\text{D}_{20} = 1,32218$. Chuit indique que le 1-10 dibromo-undécane a pour densité $\text{D}_{15} = 1,323$, donc très voisine de celle que nous avons observée. Pour établir avec certitude la constitution de notre dibromure nous l'avons transformé en glycol comme l'a indiqué Chuit (1).

L'action de l'acétate de potassium sur notre dibromure, puis la saponification par la potasse en solution alcoolique nous a conduit à l'undécanediol 1-10 fon-

dant à 48°, dont la diphényluréthane fond à 92°-93°. Ces deux corps ont été déjà décrits par Chuit. La diphényluréthane du undécane diol 1-11, également préparée par Chuit, fond à 139°-140°.

2. Une autre méthode s'offrait à nous pour préparer le 11-bromo-undécanol. Nous pouvions espérer qu'en bloquant, par acétylation, la fonction alcool de l'alcool undécylénique, il serait peut être possible d'obtenir, dans la saturation par l'acide bromhydrique, la fixation du brome sur le carbone terminal. L'acétate de l'alcool undécylénique s'obtient quand on chauffe à 120° pendant 8 heures, un mélange de 20 gr. (1 mol.) d'alcool undécylénique et de 36 gr. (3 mol.) d'anhydride acétique.

Après avoir distillé l'anhydride acétique en excès sous pression réduite au bain-marie nous avons obtenu l'acétate d'undécylényle bouillant à 138° sous 15 mm., avec un rendement de 93 %.

Chuit signale pour ce corps le P. E. 125°-127° sous 7 mm.

3. *Bromhydratation de l'acétate undécylénique.* — Nous avons additionné 23 gr. 4 d'acétate d'undécylényle de 58 cmc. d'éther de pétrole et de 14 cmc. 5 d'acide acétique à 90° ; ce mélange étant refroidi à — 10° on y fait passer un courant d'acide bromhydrique jusqu'à saturation. Après avoir traité le produit comme on l'a indiqué précédemment, on a séparé 22 gr. 5 de produit distillant à 185°-187° sous 15 mm. et dans une

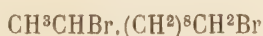
deuxième distillation passant entièrement de 181° à 184° sous 15 mm. Le dosage de brome montre qu'ici encore on a affaire à un dibromo-undécane, le groupe acétyle n'ayant pas protégé efficacement la fonction alcool contre une étherification par l'acide bromhydrique.

Volhard: poids de la subs., 0,1960 $\text{NO}^3\text{Ag} \frac{\text{N}}{10} = 20$ cmc.

SCNK $\text{N}/10 = 7$ cmc. 3 ; tr. Br % = 51,8; calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{22}\text{OBr}$ 31,9 et pour $\text{C}^{11}\text{H}^{22}\text{Br}^2$ 50,9 %.

Nous avons trouvé $\text{D}_{20} = 1,3228$ et $\text{N}_{20}^{\text{D}} = 1,4678$. Ce corps est donc encore le 1-10 dibromo-undécane identique à celui qui s'est formé dans la bromhydratation de l'alcool undécylénique en présence de solvants ; il possède en effet la même densité, le même indice de réfraction et le même point d'ébullition.

IV. — Préparation du dibromo-1-10 undécane.



On commence par saturer, d'après la méthode de Chuit et Boelsing (1), la liaison éthylénique de l'alcool undécylénique, comme on l'a déjà indiqué. L'alcool bromé obtenu, abandonné la nuit avec un faible excès de gaz bromhydrique, est chauffé le lendemain à 130° dans un courant d'acide bromhydrique : on sait, en effet, qu'à chaud un atome de brome remplace le groupe OH de l'alcool. Après lavage à l'eau et à

1. *Loc. cit.*

l'éther et agitation de l'extrait étheré avec une solution de carbonate de potassium, on sèche et on évapore l'éther.

Le produit brut (98 gr.) est fractionné : on obtient 26 gr. 8 de fractions de têtes passant de 125° à 156° sous 6 mm. (mélange de dibromure et de 10-bromo-undécanol), et 51 gr. 5 de dibromo-undécane distillant à 157°-157°5 sous 6 mm., il y a enfin 18 gr. de résidu indistillable.

Dosage de Br. (Volhard). Poids de la subs., 0,1718
 $\text{NO}^3\text{Ag N}/10 = 20 \text{ cmc.}$; $\text{SCNK N}/10 = 9 \text{ cmc.}$; tr.
 $\text{Br } \%$ 51,2 ; calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{22}\text{Br}^2$: 50,9.

Pour ce dibromo-undécane préparé suivant la méthode de Chuit, nous avons également mesuré la densité et l'indice de réfraction, et nous sommes arrivé aux résultats suivants :

$$D_{20} = 1,323 \quad N_{20}^{\circ} = 1,491$$

Chuit signale pour ce corps $D_{15} = 1,323$ et un point d'ébullition 164°-165° sous 8 mm.

* * *

Ces nombres, tout au moins la densité, sont extrêmement voisins de ceux que nous avons trouvé pour les deux dibromo-undécanes, dont nous avons décrit ci-dessus les préparations. Ils sont aussi très voisins de la densité $D_{15} = 1,323$ indiquée par Chuit pour le 1-10 dibromo-undécane qu'il a préparé.

En résumé nous pouvons dire que si l'on soumet

l'alcool undécylénique à l'action de l'acide bromhydrique gazeux en l'absence de solvants, à -10° , une seule molécule d'acide bromhydrique est utilisée et s'additionne sur la double liaison, le brome se fixant sur le carbone en position 10 par rapport à l'hydroxyle.

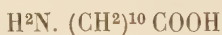
Si l'action de l'acide bromhydrique sur l'alcool undécylénique, ou sur l'acétate de cet alcool, est réalisée en présence de solvants : acide acétique et éther de pétrole, on a, même à -10° , utilisation de 2 molécules d'acide bromhydrique, éthérification de la fonction alcool et formation de 1-10 dibromo-undécane.

Le même 1-10 dibromo-undécane est obtenu quand on chauffe à 132° dans un courant d'acide bromhydrique, le 10-bromo-undécanol 1.

CHAPITRE III

ACTION DE L'ÉTHER IMINO-DICARBONIQUE POTASSÉ SUR LE 11-BROMO-UNDÉCYLATE D'ÉTHYLE

1° Préparation de l'acide 11-amino-undécylique.



40 gr. d'éther ω -bromo-undécylique sont mélangés (en quantités équimoléculaires) à 27 gr. de dérivé potassé de l'éther imino-dicarbonique et à 105 gr. d'uréthane fraîchement distillée. On chauffe au bain d'huile à 120°-125° ; le produit est encore légèrement basique après 18 heures de chauffage. On distille l'uréthane et on reprend le résidu à l'eau et à l'éther ; l'extract étheré, séché, laisse 56 gr. de produit brut indistillable. Ce produit est additionné de 211 cmc. d'une solution alcoolique de potasse, contenant, 3,22 molécules de potasse par litre, ce qui correspond à 5 molécules de potasse.

On chauffe alors à reflux au bain-marie bouillant pendant 24 heures, en agitant souvent. Quand le chauffe-

fage est terminé, on ajoute un peu d'eau et on distille l'alcool ; le résidu est repris par l'eau, on essore une petite quantité de produit insoluble, qui paraît être du cyanurate de potasse.

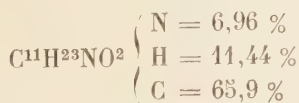
Dans la solution aqueuse contenant le produit de saponification on ajoute alors une solution titrée d'acide chlorhydrique correspondant exactement à la potasse introduite antérieurement. Le produit se prend en masse ; on essore et on lave deux fois à l'eau froide le produit solide. On obtient ainsi 20 gr. d'acide aminé qui fond, brut, à 175°-176° en laissant un petit résidu minéral ; redissous dans l'eau et filtré à chaud, il se présente en un corps blanc, amorphe, fondant entièrement à 180°-181°.

Cet acide 11-amino-undécylique est peu soluble dans l'eau froide, dans l'alcool absolu et dans l'alcool méthylique ; il est plus soluble dans l'alcool ordinaire, insoluble dans l'éther et dans les autres solvants organiques ; il est enfin soluble dans le carbonate de sodium et donne une réaction neutre avec le tournesol.

On l'obtient avec un rendement de 61 % par rapport au dérivé potassé de l'éther imino-dicarbonique.

Analyse : dosage d'azote (Dumas). Subs., 0,2105, vol N = 12 cmc. 9, à 19° press. corr. = 742, mm. 7 ; tr. N % 7,0.

Combustion : subs., 0,02055 H²O = 0,2130, CO² = 0,4870, tr. H % = 11,6, C % = 65,6 calculé pour :



Chloroplatinate. — Il précipite immédiatement quand on ajoute une solution chlorhydrique de chlorure de platine (1 mol.) à une solution également chlorhydrique d'acide aminé (2 mol. gr.). Le produit brut fond à 165°; après cristallisation dans l'eau légèrement chlorhydrique, il précipite en belles lamelles jaune-orangé fondant à 166°-167°.

Dosage de Pt : subst., 0,3186, Pt = 0,0773 ; tr. Pt % = 24,2 ; calculé pour $\text{PtCl}_4 \cdot (2\text{HCl} \cdot \text{C}^{11}\text{H}^{23}\text{NO}^2)$ Pt % = 24,0.

Chlorhydrate. — Il s'obtient quand on mélange 1 gr. d'acide aminé à un léger excès d'acide chlorhydrique en solution étendue.

On évapore à sec, le produit brut, séché, fond à environ 140°; il est très soluble dans l'eau moins soluble dans l'alcool absolu et ordinaire, insoluble dans l'éther, le benzène et le chloroforme.

On le fait cristalliser dans l'alcool absolu, il fond alors à 143°-144°.

Dosage de Cl (Volhard) : subst., 0,1764, $\text{NO}^2\text{Ag N}/10 = 20 \text{ cmc.}$; $\text{SCNK N}/10 = 12 \text{ cmc. 5}$; tr. Cl % = 15,0 ; calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{23}\text{NO}^2\text{HCl}$: Cl % = 14,9.

2) Éthérification de l'acide 11-amino-undécyclique.

On sature au moyen d'un courant d'acide chlorhydrique desséché, un mélange de 3 gr. d'acide aminé et 10 gr. d'alcool absolu. On observe un léger échauffement ; le produit se dissout progressivement dans le solvant.

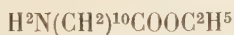
Après saturation on abandonne le produit 24 heures, puis on évapore le solvant à température ordinaire dans un dessicateur contenant de la chaux vive. Le résidu d'évaporation, bien cristallisé, est formé de chlorhydrate d' ω -amino-undécylate d'éthyle :



On le fait recristalliser dans un mélange de benzène et de ligroïne ; il se présente alors en belles paillettes brillantes fondant à 139-140°, très solubles dans l'alcool absolu et ordinaire, extrêmement solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool méthylique et le benzène. Le rendement est quantitatif.

Analyse (Volhard) : subst., 0,2026 NO^3Ag N/10 = 20 cmc., SCNK N/10 = 12 cmc. 3 ; tr. Cl % 13,4 ; calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{28}\text{NO}^2\text{Cl}$, Cl % = 13,2.

3) 11-amino-undécylate d'éthyle



On l'obtient quand on traite son chlorhydrate, dissous dans l'eau, par la quantité théorique de carbonate de sodium en solution à 10 %, en refroidissant à 0°. Le rendement est quantitatif. On le purifie dans l'éther anhydre chaud, et il fond à 68°-69°. Il est peu soluble dans l'éther à froid, soluble dans le benzène, très soluble dans l'alcool, et se présente en un corps blanc, amorphe.

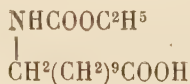
Analyse (Dumas) : poids subs. = 0,1620, Vol. N =

10 cmc. 2 à 16° ; pression corr. = 737 mm. ; tr. N % 7,21 ; calc. pour $C^{13}H^{27}NO^2$: N % = 7,1.

Phénylurée. — On l'obtient quand on additionne l'amino-éther dissous dans l'éther anhydre, de la quantité calculée d'isocyanate de phényle plus un excès de 25 %. La phénylurée se forme après quelques heures. Après le traitement habituel pour détruire l'excès d'isocyanate de phényle, on fait cristalliser la phénylurée dans l'alcool ; elle fond alors à 71°-72°.

Dosage d'azote (Dumas) : subs. = 0,9130 ; Vol. N = 14 cmc. 9 à 22°, pression corr. = 749 mm. 1, tr. N % 7,98 ; calc. pour $C^{20}H^{32}N^2O^3$ N % = 8,04.

Ainsi que nous l'avons dit précédemment l'hydratation bromhydrique du produit de réaction, est incomplète. Elle provoque l'élimination d'un seul groupe carboscéthylique et le produit principal de la réaction est l'uréthane undécylique.



Le produit brut de la condensation de 40 gr. d' ω -bromo undécylate d'éthyle avec 27 gr. de dérivé potassé de l'éther imino-dicarbonique, est chauffé à reflux pendant 9 heures avec 150 gr. d'acide bromhydrique à 48 %.

On dilue ensuite le mélange avec de l'eau et on extrait à l'éther. La solution étherée, séchée sur le sulfate de sodium, laisse un résidu de 31 gr. 5 qui se solidifie en partie.

On essore, on fait cristalliser le solide dans un mé-

lange de toluène et d'éther de pétrole. L'uréthane undécylique ainsi obtenue fond à 67°.

Après une nouvelle cristallisation dans le benzène, elle fond à 72° ; c'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau et dans l'éther de pétrole, soluble dans les autres solvants organiques ; elle est en outre acide au tournesol.

Analyses (Dumas) : Poids subs., 0,1978 vol. N = 9,5 cmc. à 14° ; pression corr. = 738,9 ; tr. N % 5,55.

Combustion : Subs., 0,1862, H²O = 0,1716, Co² = 0,4208 ; tr. H % = 10,2 C % = 61,6 ; calc. pour :

$$\text{C}^{14}\text{H}^{17}\text{NO}^4 \left\{ \begin{array}{l} \text{N} = 5,1 \% \\ \text{H} = 9,88 \% \\ \text{C} = 61,5 \% \end{array} \right.$$

Titrage (en retour, au tournesol) : Dans le benzène : subs., 0,1723, ClH N/10 = 15,4 cmc., NaOH N/10 = 20 cmc. tr. P. M. 374 ; calculé pour C¹⁴H¹⁷NO⁴ = 373.

La solution bromhydrique d'hydratation, après épuisement à l'éther a été évaporé à sec au bain-marie dans le vide. Le résidu solide est un mélange de bromhydrate d'ammoniaque et de bromhydrate de l'acide aminé. On le reprend par l'alcool absolu qui laisse insoluble le bromhydrate d'ammoniaque. Le résidu de la solution alcoolique, fortement coloré en brun est purifié par cristallisation dans un mélange d'alcool et d'éther absolus.

On isole ainsi environ 1 gr. de bromhydrate d'acide

11-amino undécyclique fondant, en se décomposant, vers 130°.

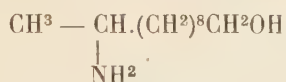
Analyses (Volhard) : Poids subst., 0,1808, $\text{No}^3\text{Ag N}/10 = 20$ cmc. $\text{SCNK N}/10 = 13$ cmc. ; tr. Br % = 30,0 ; calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{23}\text{No}^2\text{HBr}$ % = 28,4.

Dosage d'azote (Dumas) : Subst., 0,1500, vol N = 6,8 cmc. à 19° ; pression corr. = 747,5 mm. ; tr. N % = 5,21 ; calculé = 4,96.

CHAPITRE IV

ACTION DU DÉRIVÉ POTASSÉ DE L'ÉTHÉR IMINO-DICARBONIQUE SUR LE BROMO 10-UNDÉCANOL-1

Préparation du 10-amino undécanol-1



Dans le but de préparer cet amino-alcool, nous avons mélangé 26 gr. (1 mol.) de 10-bromo-undécanol-1 à 20 gr. 5 (1 mol.) de dérivé potassé de l'iminodicarbonate d'éthyle et à 100 gr. d'uréthane. On a chauffé au bain d'huile à 125° jusqu'à ce que le produit de la réaction devienne neutre au tournesol, ce qui demande environ 10 heures de chauffage.

On distille alors l'uréthane et le résidu est repris par l'eau et l'éther. La solution éthérée séchée sur le sulfate de sodium, laisse un résidu de 34 gr. 4. Ce corps indistillable a été additionné de 230 cmc. d'une solution alcoolique de potasse, contenant 2,74 molécules de potasse par litre, ce qui correspond à 6 molécules de potasse. On chauffe le mélange au bain-

marie à l'ébullition pendant 40 heures puis, ayant ajouté un peu d'eau, on distille l'alcool ; le résidu est alors repris par l'éther ; on essore l'acide cyanurique insoluble. La solution étherée est enfin agitée avec l'acide chlorhydrique étendu au tiers. On décante la solution chlorhydrique et on l'épuise plusieurs fois à l'éther ; l'extract étheré séché sur le sulfate de sodium laisse 15 gr. de produit neutre.

La solution chlorhydrique est alcalinisée par la potasse et extraite à l'éther ; cette solution étherée séchée sur le carbonate de potassium donne 11 gr. 2 de produit brut, qui se solidifie ; distillé sous pression réduite, il fournit 10 gr. d'amino-alcool bouillant à 143-144° sous 6 mm.

Le produit neutre passé en solution dans l'éther a d'abord été distillé sous pression normale : il fournit ainsi 6 gr. d'alcool éthylique, ensuite, sous pression réduite, on recueille seulement 1 gr. d'un liquide bouillant à 124° sous 7 mm., qui est, on le verra plus loin, de l'alcool isoundécylénique.

Le résidu indistillable (environ 7 gr.) correspond vraisemblablement à une petite quantité de produit initial ayant échappé à l'hydrolyse potassique. En effet après l'avoir chauffé au bain-marie à reflux pendant une quarantaine d'heures, avec une solution très concentrée de potasse alcoolique, on a pu en retirer suivant le mode opératoire décrit ci-dessus, 2 gr. 8 d'amino-alcool. Le rendement total de cette opération en 10-amino undécanol, a donc été 12 gr. 8 ce qui fait 67 % du rendement théorique.

Cet amino-alcool fond à 65-66° ; il a une odeur basique assez prononcée ; il est insoluble dans l'eau et dans la ligroïne, soluble dans le benzène, peu soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool, à froid, et dans le chloroforme à chaud.

Analyses : Azote (Dumas) : Subs., 0,1806 gr. Vol. N = 11,8 cmc. à 21° ; press. corr. = 737,3 mm., N % ; tr. 7,36.

Combustion : Subs., 0 gr. 1910 H²O = 0 gr. 2282, CO² = 0 gr. 4933 ; trouvé H = 13,37, C = 70,46 ; calculé pour C¹¹ H²⁵ NO : N % = 7,4 ; H % = 13,36 ; C % = 70,58.

Titrage : Au tournesol, subs., 0,1931 Vol. ClH N/10 = 10.5 cmc. ; trouvé P. M. = 183 ; calculé pour C¹¹ H²⁵ NO = 187.

Phénylurée-phényluréthane. — On dissout 0,7 gr. d' amino-alcool dans l'éther anhydre, on y ajoute 1,3 gr. (3 mol.) d'isocyanate de phényle. Le mélange se trouble et il se dépose un précipité qui augmente rapidement. Le produit, essoré, fond à 117°-118° ; après cristallisation dans l'alcool, il fond à 128°-129°. Il est peu soluble dans l'alcool à froid, soluble dans le benzène, insoluble dans l'éther de pétrole et dans l'éther. C'est une poudre blanche, granuleuse.

Analyse (Dumas) : Subs., 0,1841 Vol. N = 16, 2 cmc. à 22°, h-f = 744,8 ; tr. N % 9,97 ; calculé pour C²⁵H³⁵N³O³ N% = 9,92.

Chlorhydrate. — Il se forme quand on fait passer

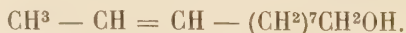
un courant d'acide chlorhydrique sec dans une solution étherée d'amino-alcool. On le fait cristalliser dans un mélange d'alcool et d'éther absolus. Il fond alors à 98°-99°.

Volhard. Subs. = 0,1820 NO³ Ag N/10 = 20 cmc. SCNK N/10 = 11,8 cmc. tr. Cl % = 15,99 calc. pour C¹¹ H²⁵ NOHCl : Cl % 15,88.

Chloroplatinate. — Il précipite immédiatement en solution chlorhydrique. Le produit brut fond à 121° ; après purification dans un mélange d'alcool et d'eau légèrement chlorhydrique, il fond en se décomposant à 125°-126°.

Dosage de Pt : Poids subst., = 0,3254 ; Pt 0,0806 ; tr. Pt % 24,7 ; calc. pour (C¹¹H²⁵ NO.HCl)² PtCl⁴ = 24,8 %.

Le corps bouillant à 124° sous 7 mm., séparé dans les produits neutres venant de l'hydratation potassique, a été identifié par sa phényluréthane, avec l'alcool iso-undécylénique.



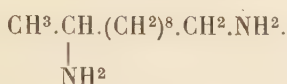
Cette phényluréthane s'obtient quand on mélange 1 molécule de l'alcool non saturé à 1 molécule + 25 % d'isocyanate de phényle. Après cristallisation dans l'éther de pétrole, elle se présente en aiguilles brillantes fondant à 65°. Le point de fusion indiqué par Chuit pour ce corps est 65°-66°, et 54°-55° pour la phényluréthane de l'alcool undécylénique également préparée par cet auteur.

CHAPITRE V

ACTION DU 1-10 DIBROMOUNDÉCANE SUR LE DÉRIVÉ POTASSÉ DE L'ÉTHÉR IMINO-DICARBONIQUE

§ 1

Préparation du 1-10 diamino undécane :



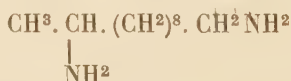
On mélange 40 gr. (2 mol. gr.) d'éther iminodicarbonique potassé à 32 gr. (1 mol.) de dibromoundécane et à 130 gr. d'uréthane fraîchement distillée.

On chauffe au bain d'huile à 125° en agitant souvent ; la réaction est encore légèrement alcaline après 17 heures de chauffage. On distille l'uréthane (récupéré 125 gr.), on reprend le résidu par l'eau et l'éther. La solution étherée laisse 61 gr. d'un produit indistillable (calculé 60 gr. de produit de condensation). On le soumet à l'hydrolyse au moyen d'une solution alcoolique de potasse (70 gr. de potasse dans 200 gr. d'alcool ordinaire).

On chauffe le mélange à reflux au bain-marie pen-

dant 43 heures ; on ajoute alors un peu d'eau et on distille l'alcool, puis on extrait le résidu à l'éther. L'extrait éthéré est lavé à l'acide chlorhydrique étendu au 1/3 jusqu'à réaction acide. La solution chlorhydrique est enfin alcalinisée par la potasse ; on épuise à l'éther et on sèche la solution éthérée sur le carbonate de potassium : on en retire enfin 16 gr. de produit qui est distillé. On obtient après deux rectifications 10 gr. 5 d'une base passant à 124°-126° sous 15 mm., qui est, on le verra dans la suite, l'iso-undécylénamine ; il distille ensuite, à 139°-140° sous 6 mm., 4 gr. de diamine undécylique ce qui fait pour l'amine iso-undécylique un rendement de 78 % et seulement 22 % pour la diamine cherchée.

Le 1-10 diamino undécane :



se solidifie lentement et fond à 95-96°. Il est très soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther et dans le benzène, insoluble dans l'eau. C'est un corps blanc, amorphe.

Analyses : dosage d'azote (Dumas) : poids subs. 0 gr. 2031, N = 26 cmc. 3 à 17°, h-f = 753 mm. 3, tr. N % 15,11.

Combustion : subst. 0,1978, H²O = 0,252C, CO² = 0,5150 : tr. H % = 14,25 C % = 71,03 ; calculé pour C¹¹H²⁶N² : N % = 15,05, H % = 13,97, C % = 70,96.

Titration (au tournesol, en solution alcoolique) : poids subst., 0,1640 ClH N/10 = 8 cmc. 9 ; trouvé P. M. = 184, calculé pour C¹¹H²⁶N² : 186.

Phénylurée double : 2 gr. de diamine dissous à chaud dans l'éther anhydre, sont additionnés d'un excès d'isocyanate de phényle. Le produit se prend en masse après deux heures. On l'expose à l'air pour hydrater l'isocyanate de phényle restant, ensuite on précipite la phénylurée par cristallisation dans l'alcool. C'est une poudre blanche peu soluble dans l'alcool à froid, très peu soluble dans l'éther, insoluble dans la ligroïne. Elle fond à 152°-153°.

Analyse : dosage de l'azote (Dumas) : poids subs., 0 gr. 2053, vol N = 23 cmc. 9 à 18°, h-f = 740 mm. 8; tr, N % = 13,32; calculé pour $C^{25}H^{35}N^4O^2$: N % 13,23.

Dichlorhydrate : on dissout 1 gr. 5 de diamine dans l'éther anhydre et dans cette solution on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec : le dichlorhydrate précipite immédiatement. Brut il fond à 124°; après recristallisation dans un mélange d'alcool et d'éther absolus, il fond à 126°.

Dosage de Cl : poids subs., 0 gr. 1890 $NO^3Ag \frac{N}{10} =$
 20 cmc. SCNK $\frac{N}{10} = 5$ cmc. 3 tr. Cl % 27,6 calculé
 pour $C^{11}H^{28}N^2Cl^2$: Cl % 27,4.

Chloroplatinate. — On mélange 1 molécule de diamine avec 1 molécule de chlorure platinique en solution chlorhydrique. Le chloroplatinate précipite immédiatement. On le fait cristalliser dans l'alcool absolu. Il fond en se décomposant à 157°-158°. C'est une poudre jaune-orangé.

Dosage de Pt : poids subs., 0,3221 Pt = 0,1096 tr.
Pt % = 34,0; calculé pour PtCl_4 ($\text{C}^{11}\text{H}^{20}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$) : 33,8.

2) *L'iso-undécylénamine* $\text{CH}^3\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)^8\text{NH}_2$ n'était pas connue; c'est un liquide incolore à forte odeur basique et se carbonatant facilement.

Phénylurée. — 2 gr. d'amine sont additionnés de 1 gr. 5 d'isocyanate de phényle en présence d'éther anhydre : il y a un fort échauffement et après 1 heure le produit se prend en masse.

Après cristallisation dans l'alcool, la phénylurée fond à 128° par chauffage progressif.

Analyse (Dumas) : poids subs., 0 gr. 1823 N = 13 cmc. 2 à 19° , h-f = 744 mm. 4; tr. N % 8,29; calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{23}\text{N}$: 8,24.

Dérivé benzoylé. — On l'obtient quand on mélange 2 gr. 8 (2 mol.) d'iso-undécylénamine à 1 gr. 1 (1 mol.) de chlorure de benzòyle en milieu éthéré.

La réaction est très vive. On reprend par l'eau et on extrait à l'éther; la solution éthérée est agitée jusqu'à neutralisation avec une solution à 10 % de carbonate de sodium, puis on la sèche sur le sulfate de sodium; après évaporation du solvant, le résidu se solidifie. Il fond, brut, à 47° ; l'ayant fait cristalliser dans un mélange d'éther et de benzène, le dérivé benzoylé $\text{C}^{11}\text{H}^{21}\text{NHCOC}^6\text{H}^5$ fond à 48° - 49° .

Krafft (1) qui prépara le λ -amino- α -undécylène (endé-

1. *Berichte*, 33, 3581 (1900).

cylène-1-amine 11) $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)^8\text{CH}_2\text{NH}_2$ par réduction du nitrile undécylénique par le sodium et l'alcool, en a fait le dérivé benzoylé fondant à 41°-42°.

La solution aqueuse contenant le chlorhydrate de la base, nous l'avons alcalinisée par la potasse : on régénérera ainsi 1 gr. d'amine. On a obtenu 0 gr. 9 de dérivé benzoylé.

3) Afin de déterminer la position de la liaison éthylénique dans l'amine iso-undécylénique, nous avons soumis cette amine à l'action oxydante du bichromate de potassium en solution dans l'acide acétique. L'oxydation par ce procédé de l'alcool iso-undécylénique :



nous avait donné l'acide azélaïque, ce qui confirme les résultats obtenus par Chuit et Boelsing.

Nous avons dissous 6 gr. d'amine iso-undécylénique dans 18 gr. d'acide acétique et nous y avons ajouté une solution de bichromate de potassium pulvérisé, dans 65 gr. d'acide acétique. On observe une réaction très vive qui dure environ un quart d'heure. Du mélange devenu franchement vert, on distille l'acide acétique sous pression réduite en chauffant légèrement au bain-marie.

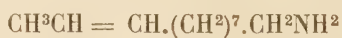
Le résidu est traité suivant le procédé indiqué par Chuit (1) : par la soude caustique d'abord, pour éliminer les sels de chrome, et ensuite par l'acide sulfu-

1. *Loc. cit.*

rique étendu, qui précipite les acides organiques. On extrait à l'éther et, après évaporation du solvant, on obtient 2 gr. 5 de produit brut qui, distillé, donne 0 gr. 6 d'acide acétique, 1 gr. d'acide iso undécylénique bouillant de 161° à 167° sous 16 mm. et 0 gr. 5 d'acide azélaïque qui distille à 223°-227° sous 10 mm.; après cristallisation dans l'eau chaude, il se présente en belles lames brillantes fondant à 105°-106°.

Rendement en acide azélaïque 7,6 %.

Il est donc établi que la liaison éthylénique de l'isoundécylénamine se trouve entre les atomes de carbone 9 et 10, et l'amine répond à la formule :



CONCLUSIONS

Nous résumerons brièvement les faits que nous avons observés au cours de notre travail.

Les essais d'alcoylation de l'uréthane étylique, que nous avons effectués, ayant conduit à des résultats négatifs, nous nous sommes adressé à l'éther iminodicarbonique et à l'acétyluréthane qui portent à l'azote un atome d'hydrogène plus acide que celui de l'uréthane.

Nous avons pu préparer, par action d'une solution alcoolique de potasse sur ces corps, des dérivés potassés stables, qu'il est facile d'isoler à l'état de pureté.

Les essais de benzylation de ces dérivés en présence de solvants anhydres : éther, benzène, toluène, alcool butylique, sont restés complètement infructueux, comme l'avaient été les essais d'alcoylation de l'uréthane éthylique dans les mêmes solvants. Ces échecs sont dus à l'insolubilité totale des dérivés sodés ou potassés dans ces solvants.

Les condensations du dérivé potassé de l'imino-dicarbonate d'éthyle avec les halogénures d'alcoyle réalisées dans l'alcool absolu, conduisent à un rendement faible en produits d'alcoylation, par suite du

dédoublément d'une grande partie du dérivé potassé mis en œuvre.

Dans l'uréthane éthylique elle-même, nous avons trouvé pour nos condensations, un solvant très convenable, n'exerçant pas d'action alcoolysante sur les dérivés potassés de l'imino-dicarbonat d'éthyle et de l'acétyluréthane, et ayant vis-à-vis de ces dérivés un pouvoir dissolvant suffisant pour qu'ils réagissent complètement et en quelques heures sur le chlorure de benzyle et l'iodure de butyle.

Dans la benzylation et la butylation de l'éther imino-dicarbonique, nous avons isolé sans difficulté les éthers benzyl et butyl-imino-dicarbonique. Avec l'acétyluréthane et le chlorure de benzyle on obtient l'acétylbenzyluréthane, mais avec l'iodure de butyle on obtient directement la butyluréthane. La réaction s'accompagne dans ce cas du départ d'un groupe carboxéthyle, éliminé sous forme d'acétate d'éthyle, par suite de l'entrée en jeu d'une molécule d'uréthane solvant.

En hydratant, par l'acide bromhydrique le produit brut de condensation, après avoir seulement chassé par distillation dans le vide, l'uréthane éthylique qui sert de solvant, nous avons pu obtenir la benzylamine et la butylamine avec un rendement de 80 % par rapport au dérivé potassé mis en œuvre. Nous avons donc mis au point, par l'alcoylation des dérivés potassés de l'éther imino-dicarbonique et de l'acétyluréthane, réalisée dans l'uréthane éthylique comme solvant, une méthode pratique pour la préparation d'amines pri-

maires. Comme il est difficile d'éliminer complètement l'uréthane solvant, cette méthode ne pourra être utilisée avantageusement que pour la préparation d'amines primaires de point d'ébullition suffisamment élevé, pour que leur séparation d'avec l'ammoniaque soit aisée.

Nous avons constaté en outre, que le dérivé potassé de l'éther imino-dicarbonique réagit, en présence d'uréthane éthylique, non seulement sur des composés halogénés à fonction simple, mais aussi sur des molécules à fonction complexe et possédant un atome d'halogène actif.

Nous avons pu préparer ainsi l'acide ω -amino-undécylique à partir de l' ω -bromo undécylate d'éthyle ; le 10-amino undécanol-1, à partir du 10-bromo undécanol-1, et le 1-10-diamino undécane à partir du 1-10-dibromo undécane, avec des rendements satisfaisants pour les deux premiers de ces corps. La réaction qui fournit le 1-10-diamino-undécane s'accompagne d'une importante élimination d'acide bromhydrique en 9-10 sur le 1-10-dibromo-undécane, avec formation correspondante d'amine iso-undécylénique.

Si nous comparons cette nouvelle méthode d'amination à la méthode indiquée par Gabriel (condensation de la phtalimide potassée sur un composé halogéné et hydratation acide du produit obtenu), nous constatons tout d'abord que notre méthode, surtout avec les amines primaires à fonction simple, fournit des rendements nettement supérieurs à ceux indiqués par Gabriel. En outre notre méthode d'amination présente l'avantage de ne pas nécessiter de chauffage en vase

clos. La condensation du dérivé potassé avec le corps possédant l'atome d'halogène actif, de même que la saponification acide ou alcaline qui la suit, s'effectue sous pression ordinaire à une température relativement peu élevée.

En ce qui concerne la préparation de l'acide 11-bromo-undécylique, nous avons constaté, d'accord avec Flaschenträger, que les méthodes de bromhydratation de l'acide undécylénique indiquées par Walker et Lumsden, conduisent uniquement à l'acide 10-bromo-undécylique.

La méthode de bromhydratation indiquée par Perkins et Cruz permet d'obtenir aisément l'acide 11-bromo-undécylique, mais elle ne s'applique pas à l'alcool undécylénique, et il ne nous a pas été possible d'obtenir la bromhydrine 1-11 à partir de cet alcool.

* * *

Au cours de nos recherches, nous avons préparé les composés suivants qui, à notre connaissance, n'avaient pas encore été signalés :

1. Dérivé potassé de l'imino-dicarbonat d'éthyle.
2. Dérivé potassé de l'acétyluréthane.
3. Ether benzyl-imino-dicarbonique.
4. Ether butyl-imino-dicarbonique.
5. Acétyl-benzyluréthane.
6. Phényluréthane du 10-bromo-undécanol-1.
7. Acide 11-amino undécylique.
8. Son chlorhydrate.

9. Son chloroplatinate.
 10. Uréthane undécyclique.
 11. 11-amino undécylate d'éthyle.
 12. Son chlorhydrate.
 13. Sa phénylurée.
 14. 10-amino undécanol-1.
 15. Sa phénylurée-phényluréthane.
 16. Son chlorhydrate.
 17. Son chloroplatinate.
 18. 1-10 diamino-undécane.
 19. Sa phénylurée double.
 20. Son dichlorhydrate.
 21. Son chloroplatinate.
 22. Amine iso-undécylénique.
 23. Sa phénylurée.
 24. Son dérivé benzoylé.
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Progrès récents dans la synthèse de l'ammoniac.

Vu et permis d'imprimer :
le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

Vu et approuvé :
Paris, le 15 mars 1933.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

